

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

JCE68 U.S. PRO
10/053769
01/22/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月20日

出 願 番 号

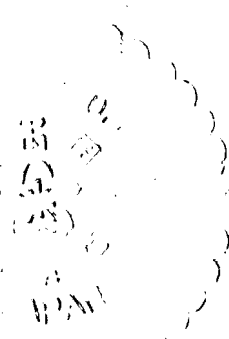
Application Number:

特願2001-042977

出 願 人

Applicant(s):

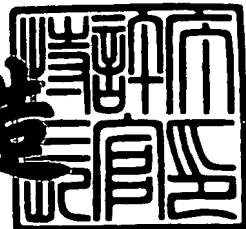
ソニーケミカル株式会社



2001年 9月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 SCP000080B

【提出日】 平成13年 2月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル株式会
社内

【氏名】 小野 学

【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町 1 2 - 3 ソニーケミカル株式会
社内

【氏名】 小林 俊文

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代表者】 中村 嘉秀

【代理人】

【識別番号】 100095588

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 恵子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 13204

【出願日】 平成13年 1月22日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706809

【ブループの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 粘着剤組成物及び粘着シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 イミド（メタ）アクリレートと、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマーと、光重合開始剤とを含み、該イミド（メタ）アクリレートの含有量が該モノマー 100 重量部に対し 1～20 重量部であることを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項 2】 イミド（メタ）アクリレートが、2-（パーヒドロフタルイミド-N-イル）エチルアクリレートである請求項 1 記載の粘着剤組成物。

【請求項 3】 更に、該モノマーに共重合可能な化合物を、該モノマー 100 重量部に対し 1～50 重量部含有する請求項 1 又は 2 記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】 該モノマーに共重合可能な化合物がアクリル酸、イソボルニルアクリレート及びモルフォリンアクリレートの少なくとも一種である請求項 3 記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】 基材シートと、請求項 1～4 のいずれかに記載の粘着剤組成物を該基材シート上にコーティングし硬化させることにより形成された粘着剤層を含む粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線（例えば紫外線）の照射により粘着性を発揮する粘着剤組成物、及びそれから作製される粘着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、1 液（剤）タイプの無溶剤型のアクリル系粘着剤組成物は、比較的高いガラス転位温度（ T_g ）（例えば約 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ ）を示し且つ高凝集性を粘着剤に付与するハードセグメント成分（アクリル酸、メチルメタクリレート等）と、比較的低いガラス転位温度（例えば約 $-90\sim -20^{\circ}\text{C}$ ）を示し且つ高接着力を粘着剤に付与するソフトセグメント成分（ブチルアクリレート（ $T_g = -5$

4℃)、2-エチルヘキシルアクリレート ($T_g = -85^{\circ}\text{C}$) 等) と、それらの中間的なガラス転位温度 (例えば約 $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$) を示す成分 (t-ブチルアクリレート ($T_g = 41^{\circ}\text{C}$)、酢酸ビニル等) と、光重合開始剤とから構成されており、活性エネルギー線が照射されることにより硬化して粘着性を発現する (特開 2000-073025 等)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、前述したような粘着剤組成物の場合、接着性をより向上させるためにソフトセグメント成分の含有量を増加させると、相対的にハードセグメント成分の含有量が減り、凝集性が低下するという問題が生じ、逆に凝集性をより向上させるためにハードセグメント成分の含有量を増加させると、相対的にソフトセグメント成分の含有量が減り、接着性が低下するという問題が生じる。このように、高接着性と高凝集性とを同時に達成した粘着剤組成物は未だ得られていないというのが現状である。

【0004】

また、無溶剤型のアクリル系粘着剤組成物の重要な用途の一つとして、フレキシブル回路基板に対して裏打ちフィルムを貼り付ける際に使用する接着剤という用途がある。ところが、この用途においては、従来より融点が $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ も高い鉛フリー半田が、最近、使用されるようになっており、従来の無溶媒型のアクリル系粘着剤組成物では耐熱性が十分でなく、半田リフロー処理時に粘着剤のタック性が損なわれるという問題がある。

【0005】

本発明は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、高い接着性と凝集性とを示し且つ良好な耐熱性を示す粘着剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となる、主成分であるモノマーと、イミド (メタ) アクリレートと

を、特定の配合割合で含有する粘着剤組成物が、高接着性と高凝集性とを両立し且つ良好な耐熱性を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、イミド（メタ）アクリレートと、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマーと、光重合開始剤とを含み、該イミド（メタ）アクリレートの含有量が該モノマー100重量部に対し1～20重量部であることを特徴とする粘着剤組成物を提供する。

【0008】

また、本発明は、基材シートとこの粘着剤組成物を該基材シート上にコーティングし硬化させることにより形成された粘着剤層とを含む粘着シートを提供する。

【0009】

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」という用語は、アクリレートとメタクリレートとを双方含む意味を有する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

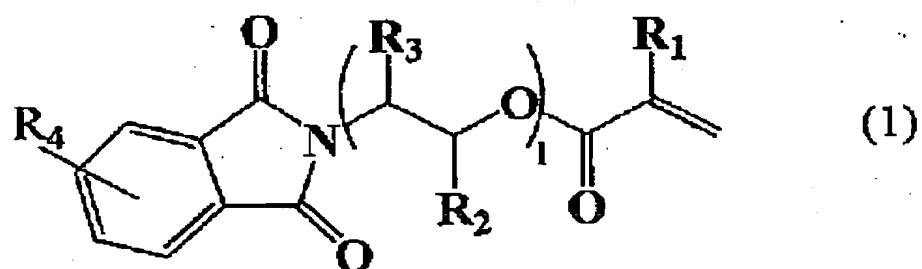
本発明の粘着剤組成物は、イミド（メタ）アクリレートと、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマーと、光重合開始剤とを含有する。

【0012】

本発明においてイミド（メタ）アクリレートとしては、式（1）～式（3）の化合物から選択されるものを好ましく使用することができる。このようなイミド（メタ）アクリレートは、重合性に優れているので高い接着性を示し、しかも分子中のイミド残基の極性が高いために高い凝集性を示す。

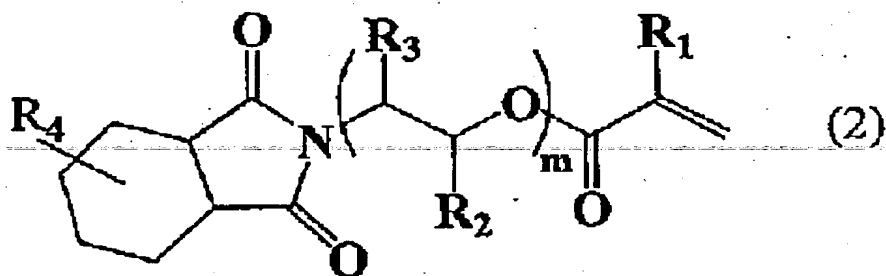
【0013】

【化1】



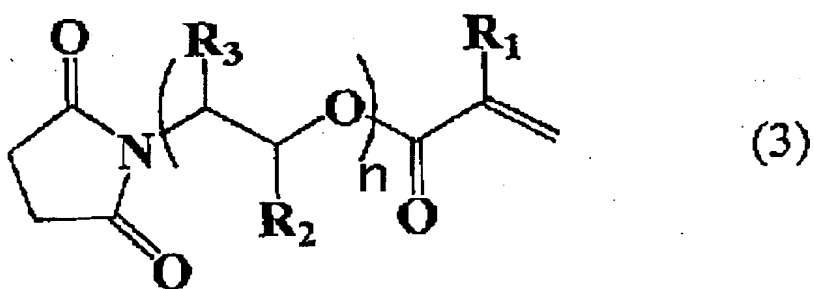
【0014】

【化2】



【0015】

【化3】



【0016】

式(1)～(3)において、 R_1 、 R_2 及び R_3 はH又は CH_3 であり、 R_4 はH又は低級アルキル基であり、1は2又は3であり、 m は1～3であり、 n は1～3である。

【0017】

式(1)で表される化合物は、フタルイミド骨格を有するイミド(メタ)アクリレートであり、中でも、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が水素原子で、1が2の化合物が好ましい。また、式(2)で表される化合物は、ヘキサヒドロフタルイミド骨格を有するイミド(メタ)アクリレートであり、中でも、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が水素原子で、 m が1の化合物(2-(パーヒドロフタルイミド-N-イル)エチルアクリレート)が好ましい。式(3)で表される化合物は、マレイミド骨格を有するイミド(メタ)アクリレートであり、中でも、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 が水素原子で、 n が1の化合物が好ましい。これらの中でも、2-(パーヒドロフタルイミド-N-イル)エチルアクリレートが特に好ましい。

【0018】

式(1)～式(3)で表される化合物は、公知の方法により製造することができる(加藤清ら、有機合成化学協会誌30(10), 897, (1972); J. ~~xavier de Abajo~~ ら、*Polymer*, vol. 33(5), (1992); 特開昭56-53119号公報、特開平1-242569号公報)。

【0019】

本発明の粘着剤組成物中のイミド(メタ)アクリレートの配合割合は、後述する、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマー100重量部に対し1～20重量部、好ましくは5～15重量部である。1重量部未満であると、粘着剤の耐熱性が低下し、高温クリープ性が不十分となり、20重量部を超えると初期タック性が低下し、粘着剤として機能しなくなるので好ましくない。

【0020】

本発明の粘着剤組成物において、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度(T_g)が -50°C を上回るモノマーを主成分として使用すると、タック性が低下するので、ガラス転移温度が -50°C 以下のモノマーを使用する。そのようなモノマーとしては、アクリル酸と炭素数4～14個のアルキルアルコールとのエステルが好ましく挙げられる。具体的には、ブチルアクリレート($T_g = -54^{\circ}\text{C}$)、 n -プロピルアクリレート($T_g = -52^{\circ}\text{C}$)、2-エ

チルヘキシルアクリレート ($T_g = -85^{\circ}\text{C}$)、ノニルアクリレート ($T_g = -85^{\circ}\text{C}$)、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート等が挙げられる。中でも、ガラス転移温度が低く、しかも入手コストも少ない点から2-エチルヘキシルアクリレートが特に好ましく使用できる。

【0021】

なお、単独重合させる際の重合方法としては、ラジカル重合方法を好ましく採用することができ、その重合条件としては、紫外線活性型重合条件を採用することが好ましい。

【0022】

本発明の粘着剤組成物において使用する光重合開始剤としては、アセトフェノン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤及びチオキサントン系光重合開始剤等が挙げられる。中でも、酸素の存在下でも光重合しやすいチオキサントン系光重合開始剤と他の光重合開始剤とを併用することが好ましい。

【0023】

アセトフェノン系光重合開始剤としては、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が好ましく挙げられる。また、ベンゾフェノン系光重合開始剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等が好ましく挙げられる。チオキサントン系光重合開始剤としては、水素引抜きタイプである2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン等が好ましく挙げられる。この場合、N-メチルジエタノールアミンやP-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、P-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等を光重合開始助剤として併用することが好ましい。

【0024】

本発明の粘着剤組成物における光重合開始剤の使用量は、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下のモノマー100重量部に対し、通常0.05~1.0重量部である。また、チオキサントン系光重合開始剤を併用した場合のその使用量は、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下のモノマー100重量部に対し、通常0.03~0.5重量部である。

【0025】

本発明の粘着剤組成物には、更に、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下のモノマーに共重合可能な化合物を、必要に応じて該モノマー100重量部に対し1～50重量部、好ましくは10～25重量部配合することができる。

【0026】

このような共重合可能な化合物としては、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C を上回るモノマー、例えばアクリル酸 ($T_g = 90^{\circ}\text{C}$)、環状アルキルアルコール又は炭素数が3以下のアルキルアルコールのアクリル酸エステル ($T_g = -5^{\circ}\text{C}$)、その他アクリル酸誘導体、例えば、エチルアクリレート ($T_g = -22^{\circ}\text{C}$)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、イソボルニルアクリレート ($T_g = 90^{\circ}\text{C}$)、モルフォリンアクリレート ($T_g = 145^{\circ}\text{C}$) 等が挙げられる。また、フェノキジエチレングリコールアクリレート ($T_g = -25^{\circ}\text{C}$) 等のオリゴエステルアクリレートも使用できる。中でも、アクリル酸、イソボニルアクリレート、モルフォリンアクリレートを好ましく使用することができる。

【0027】

また、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下のモノマーに共重合可能な他の化合物として、分子量300以上の多官能オリゴアクリレート、即ち、2以上のアクリル酸とポリオールとのエステルも併用することができる。このような多官能オリゴアクリレートを併用すると、粘着剤の高温時の凝集力をより高めることができる。ここで、分子量を300以上とした理由は、300未満であると架橋分子間の距離が短くなるので、多官能オリゴアクリレートの使用量の僅かな変化が粘着層の凝集力に大きな影響を与え、凝集力の制御が難しくなるためである。

【0028】

このような多官能オリゴアクリレートとしては、2つのエステル基のビニル基間の炭素数が10個以上のものを好ましく使用することができ、具体的には、エンネアエチレングリコールジアクリレートのようなポリアルキレングリコールジ

アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、ウレタンアクリレート等を挙げることができる。

【0029】

多官能オリゴアクリレートを使用する場合、その使用量は、少な過ぎると粘着層の耐熱性向上効果が十分でなく、多過ぎると粘着層のタック性が減少するので、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下のモノマー100重量部に対し、好ましくは0.0001~0.002重量部、より好ましくは0.0005~0.0015重量部である。

【0030】

本発明の無溶媒型粘着剤組成物は、イミド（メタ）アクリレートと、主成分として単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマーと、光重合開始剤と、必要に応じて配合される前述の共重合可能な化合物とを、常法により均一に混合することにより製造できる。

【0031】

本発明の粘着剤組成物の好ましい用途としては、粘着シートの粘着剤層として使用することが挙げられる。この粘着シートは、本発明の無溶媒型粘着剤組成物を基材シートの少なくとも片面にコーティングし、活性エネルギー線（例えば紫外線）を照射し、硬化させて粘着剤層とすることにより製造できる。あるいは、粘着剤組成物を剥離紙に塗布し、活性エネルギー線を照射してBステージ化してBステージシート状粘着剤を作製し、そのBステージシート状粘着剤を基材シートの少なくとも片面にドライラミネートしてBステージ粘着剤層を形成し、更に活性エネルギー線を照射して硬化させて粘着剤層とすることにより製造できる。

なお、基材シートとしては、従来の粘着シートの基材シートと同様の構成とすることができる。また、粘着剤層の厚みも従来の粘着シートの場合と同様の構成とすることができる。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0033】

実施例1～7、比較例1～2

表1に示す成分を常法により均一に混合することにより液状の紫外線硬化型の粘着剤組成物を調製した。

【0034】

得られた粘着剤組成物を、有彩色マンセル色相環で5GBを示す青緑色の剥離ベースの両面をシリコンで剥離処理することにより得られた剥離紙上に、粘着剤組成物を塗布し、その上に片面をシリコン処理した、厚さ50 μ mの透明なPETフィルムを被せ、粘着剤組成物の厚さが50 μ mになるように2本のロール間で圧縮した。得られた積層体のPET側から紫外線ランプ（主波長：365nm、50mW/cm²）の光を照射することにより粘着剤層を硬化させ、剥離紙とPETフィルムとを取り去り、ノンサポートタイプの粘着シートを作製した。得られた粘着シートについて、ステンレス板（SUS306）を用いた80℃クリープ特性試験（JIS Z 1528）を行った。得られた結果を表1に示す。数値が小さい程、凝集力が良好であることを意味する。

【0035】

また、ノンサポートタイプの粘着シートとは別に、得られた粘着剤組成物を0.5mm厚のガラスエポキシ（GE）板（住友ベークライト社製）、0.025mm厚のポリイミド（PID）フィルム（東レ・デュポン社製）及び0.2mm厚のポリエステル（PET）フィルム（東レ社製）にそれぞれ10N/cmの力で貼り付け、剥離速度50mm/分で90°方向剥離試験を行った。得られた結果を表1に示す。数値が大きい程、接着力が良好であることを意味する。

【0036】

また、上述したようにノンサポートタイプの粘着シートを新たに作製し、それらを鉛フリー半田リフロー炉（Max：260℃、20秒）で処理し、処理後のタック性と外観について官能評価を行った。タック性と外観に変化がない場合を「○」、タック性又は外観に変化が観察されたが実用上問題のない場合を「△」、そしてタック性又は外観に大きな変化が観察され、実用に適さない場合を「×」とランク付けした。得られた結果を表1に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

組成	比較例		実施例						比較例
	1	1	2	3	4	5	6	7	2
(重量部)									
2-エチルヘキシルアクリレート	100	100	100	100	100	100	100	100	100
イソボルニルアクリレート	2	2	2	2	2	2	2	2	2
アクリル酸	7	7	7	7	7	7	7	7	7
モルフォリンアクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5
イミドアクリレート	0	1	3	5	9	12	15	18	21
光重合開始剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(評価結果)									
80℃クリープ (mm)	1.6	1.6	1.4	1.1	1.0	0.9	0.7	0.6	0.5
剥離 対 G E	3.8	3.8	4.1	4.2	4.6	4.2	3.9	4.7	4.5
(N/cm) 対 P I D	3.9	4.1	4.2	4.4	4.6	4.4	4.2	4.9	4.4
対 P E T	3.8	3.9	4.2	4.3	4.5	3.4	3.4	3.7	3.6
耐熱性	×	△	△	○	○	○	○	△	×

【 0 0 3 8 】

表 1 の結果から、イミド（メタ）アクリレートを、主成分である 2-エチルヘキシルアクリレート 100 重量部に対し 1～20 重量部の割合で配合した粘着剤組成物から形成された粘着シートは、凝集力と接着力とがバランスよく向上していることが分かる。更に、実施例 3～6 の結果から、イミドアクリレートの含有量を 2-エチルヘキシルアクリレート 100 重量部に対し 5～15 重量部とすると、粘着シートの耐熱性を更に向上させることが可能であることがわかる。

【 0 0 3 9 】

【発明の効果】

本発明の粘着剤組成物は、高い接着性と凝集性を示し且つ良好な耐熱性を示

す。従って、本発明の粘着剤組成物からは、高い接着性と凝集性を維持しつつ、鉛フリー半田のリフロー処理に耐える粘着シートを提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】 要約

【課題】 高い接着性と凝集性を示し且つ良好な耐熱性を示す粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 イミド（メタ）アクリレートと、単独重合させた場合に得られるホモポリマーのガラス転位温度が -50°C 以下となるモノマーと、光重合開始剤とから粘着剤組成物を構成する。ここで、イミド（メタ）アクリレートの含有量は、モノマー100重量部に対し1～20重量部である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-042977
受付番号	50100233081
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月26日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000108410

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

【氏名又は名称】

ソニーケミカル株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100095588

【住所又は居所】

神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】

田治米 登

【代理人】

【識別番号】

100094422

【住所又は居所】

神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】

田治米 恵子

特2001-042977

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000108410]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号

氏 名 ソニーケミカル株式会社